

Recupero dei metalli dalle polveri di aspirazione dei forni: processo Waelz

R. Busè, D. Mombelli, C. Mapelli

Il processo Waelz è applicato su scala industriale nella metallurgia dello zinco ed è finalizzato all'arricchimento di materiali a basso tenore in metallo, fino all'ottenimento di un ossido concentrato di zinco (ossido Waelz).

Il processo consiste in una serie di operazioni chimico-fisiche (essiccamento, riduzione, vaporizzazione, ossidazione, ecc.) condotte in un forno tubolare le cui dimensioni variano con la potenzialità richiesta, utilizzando come combustibile e agente riduttivo il carbone (antracite o polverino di coke) nonché correttori quali la calce o la silice. La materia prima principalmente impiegata sono le polveri di acciaieria, rifiuti pericolosi normalmente destinati a smaltimento in discariche speciali, che vengono prodotti durante i processi fusori all'interno del forno elettrico, captati dal quarto foro e abbattuti e stoccati in appositi impianti di filtrazione. Il processo Waelz consente il riciclo delle polveri di acciaieria riducendone sensibilmente l'impatto ambientale, portando alla produzione di una materia prima secondaria largamente impiegata nell'industria dello zinco.

Keywords: Processo Waelz - Ossido Waelz - Polveri d'acciaieria - Impatto ambientale

INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni, nei Paesi industrializzati, una quota importante della produzione di acciaio si è convertita al processo di fusione diretta al forno elettrico ad arco (EAF, *Electric Arc Furnace*), che sfrutta come materia prima principale i rottami ferrosi. Durante il processo di fusione della carica si sviluppa un'ingente quantità di polveri che vengono aspirate dal quarto foro posto sulla volta del forno; queste polveri vengono poi captate, abbattute e raccolte in appositi impianti di filtraggio (Figura 1).

Queste polveri, ricche di metalli non ferrosi, quali piombo, zinco, nichel, cromo, sono classificate come rifiuti speciali e pericolosi normalmente destinati allo smaltimento in discariche speciali [1,2]. Nel corso degli anni sono state sviluppate numerose tecniche di trattamento dei fumi d'acciaieria, in ambito piro-metallurgico, idro-metallurgico e mediante tecnologie non convenzionali (trattamento al plasma), ma solo una tecnica è riuscita ad imporsi in maniera importante in tale scenario: il processo Waelz [3].

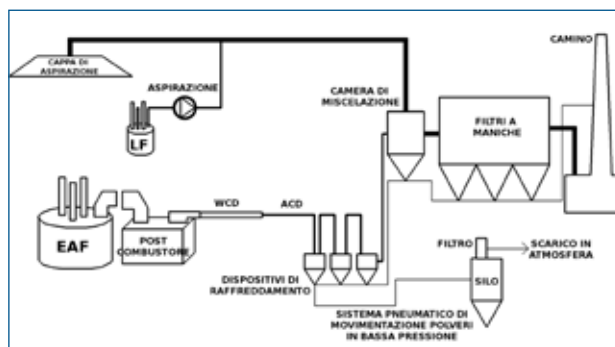


Fig. 1 - Schema semplificato dell'impianto di captazione e abbattimento polveri di acciaieria.

Fig. 1 - Schematic representation of a plant for EAF fumes treatment

Negli impianti Waelz, i fumi d'acciaieria vengono immessi in grossi forni rotativi insieme a carbone e fondente. Il sistema di reazioni chimiche che si genera all'interno del forno rotativo favorisce la volatilizzazione del piombo e dello zinco, i quali vengono recuperati sotto forma di ossido Waelz e dal quale vengono successivamente estratti per via piro od idro-metallurgica. Nel primo caso, ad esempio con il processo *Imperial Smelting*, pressoché scomparso in Europa, è possibile produrre sia zinco che piombo metallici, mentre con il processo elettrolitico si finalizza solo lo zinco, perdendo nel residuo finale di lisciviazione il piombo [4,5].

Il processo Waelz fu impiegato per la 1° volta in Slesia nel 1923 dalla Krupp in collaborazione con Metallgesellschaft per l'arricchimento di minerali ossidati di zinco a basso

Roberto Busè

Pontenossa S.p.A.

Via Prealpina Orobica 60 - 24028 Ponte Nossola (BG), Italy

Davide Mombelli, Carlo Mapelli

Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano,

Via La Masa, 1 - 20156 Milano, Italy

Corresponding author:

Davide Mombelli: davide.mombelli@polimi.it

Minerale	Composizione	Tenore teorico di Zn
Calamina o Emimorfite	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	54.28%
Smithsonite	$ZnCO_3$	52.14%
Idrozincite	$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	56.00%
Willemite	Zn_2SiO_4	58.50%
Zincite	ZnO	80.34%

Tabella 1. Principali minerali di zinco utilizzati nel processo Waelz [6].

Table 1. Main zinc minerals used in the Waelz process [6].

titolo (calamina, smithsonite) prima della sua estensione al trattamento delle polveri di acciaieria. Quest'ultime presentano infatti titoli in zinco mediamente superiori (Tabella 1 e 2). Inoltre la matrice ferritica anziché carbonatica (o silicatica) ha reso possibile, alcuni decenni dopo, lo sviluppo tecnologico con notevoli recuperi energetici. Come esempio è possibile citare l'installazione di Monteponi in Sardegna, dove il Waelz era adibito all'arricchimento di calamine e faceva parte di un insediamento nel quale, partendo dai giacimenti minerari ivi esistenti, avveniva una produzione di zinco metallico per via elettrolitica passando appunto attraverso il processo Waelz come stadio intermedio.

I primi tentativi italiani di trattamento delle polveri di abbattimento delle acciaierie ad arco elettrico avvennero proprio in quell'impianto, utilizzando le polveri prodotte localmente presso l'acciaieria di Elmas alla periferia di Cagliari. E' da notare che il forno di Monteponi, di costruzione Krupp, è quello tutt'ora in esercizio a Pontenossa dal 1985.

Sin dagli anni '70, dapprima in Germania ed immediatamente dopo in Giappone ed in Italia, iniziarono le prime attività volte ad utilizzare tale processo per il recupero di zinco dai "fumi di acciaieria", nome commerciale attribuito in Italia alle già citate polveri di abbattimento delle acciaierie ad arco elettrico. Fino ad allora, in tutto il mondo, i fumi di acciaieria avevano una sola destinazione, lo smaltimento in discariche più o meno controllate e autorizzate, secondo e non solo, le allora vigenti e limitate norme di protezione ambientale.

Il prodotto derivante da queste attività (ossido Waelz) ha sempre avuto, come destinazione finale pressoché totale, quella di materia prima per la produzione di zinco metallico per via elettrolitica o termica (processo Imperial Smelting).

Attualmente in tutto il mondo industrialmente sviluppato esistono decine di forni Waelz dedicati a questa attività (Europa, America, Asia). Solo in Europa i Waelz installati sono più di una decina, distribuiti prevalentemente in Spagna (1), Francia (1), Italia (2) e Germania (3) [3]. I forni utilizzati hanno dimensioni comprese fra 50 e 70 metri di lunghezza, diametri interni utili di 3.2-3.8 metri; sono inclinati sull'orizzontale di circa 2° e ruotano a velocità media di 1 giro/min. In particolare quello di Pontenossa è lungo

Elemento	acciai al carbonio o basso legati [%]	acciai legati [%]	acciai inossidabili [%]
Fe	10 ÷ 45	17 ÷ 37	20 ÷ 65
SiO ₂	0.6 ÷ 5.1	1.7 ÷ 5	3 ÷ 9
CaO	2 ÷ 17	2 ÷ 16	8 ÷ 20
Al ₂ O ₃	0.3 ÷ 3	1 ÷ 4	0.4 ÷ 2
MgO	0.5 ÷ 6	1.2 ÷ 3	1 ÷ 5
P ₂ O ₅	0.1 ÷ 0.37	0.01 ÷ 0.1	0.03 ÷ 0.1
MnO	1.1 ÷ 6	1.5 ÷ 6.9	2.2 ÷ 6.3
Cr ₂ O ₃	0.13 ÷ 2	0.12 ÷ 6	9 ÷ 20
Na ₂ O	0.3 ÷ 3	nd	0.6 ÷ 2
K ₂ O	0.5 ÷ 2.3	nd	0.7 ÷ 3
Zn	21 ÷ 43	2 ÷ 15	2 ÷ 25
Pb	0.4 ÷ 10	0.05 ÷ 3.6	0.2 ÷ 4.5
Cd	0.02 ÷ 0.18	0.01 ÷ 0.04	0.01 ÷ 0.08
Cu	0.08 ÷ 0.5	0.01 ÷ 0.8	0.015 ÷ 0.5
Ni	0.01 ÷ 0.8	0.01 ÷ 0.5	1 ÷ 8
V	0.01 ÷ 0.09	0.01 ÷ 0.2	0.05 ÷ 0.12
W	nd	0.5 ÷ 1.5	nd
Co	0.001 ÷ 0.01	0.01 ÷ 0.2	0.02 ÷ 0.04
As	0.002 ÷ 0.02	0.001 ÷ 0.01	0.01
Hg	0.0001 ÷ 0.005	0.05 ÷ 0.7	0.0002 ÷ 0.015
Cl	0.8 ÷ 5	0.7 ÷ 1.7	0.8 ÷ 1
F	0.02 ÷ 0.09	0.01 ÷ 0.65	0.3 ÷ 2.4
S	0.1 ÷ 3	0.25 ÷ 1.42	0.2 ÷ 0.5
C	0.4 ÷ 3.3	0.5 ÷ 3.1	0.05 ÷ 1.3

Tabella 2. Composizione chimica media polveri di acciaieria [7,8].

Table 2. Average chemical composition of steel powders [7,8].

60 m con un diametro utile di 3.6 m.

La capacità produttiva di un odierno impianto è di circa 60,000 t/a di ossido Waelz a fronte di una alimentazione di fumi di circa 180,000 t/a (funzione ovviamente del titolo di zinco in essi contenuto), con una resa di estrazione dello zinco di circa il 90%. Oggigiorno, l'industria siderurgica della Comunità Europea produce più di 1,000,000 di t/a di polveri di acciaieria che, se riciclate al Waelz, portano alla produzione di circa 250,000 t/a di zinco metallico con una quota complessiva di scoria avviata alla discarica di circa 600,000-800,000 t/a.

Il processo Waelz è annoverato tra le BAT (*Best Available Technologies*) [9] e rimane di gran lunga la tecnologia per il recupero dei fumi di acciaieria più utilizzata al mondo, nonostante diversi nuovi processi sperimentati a questo sco-

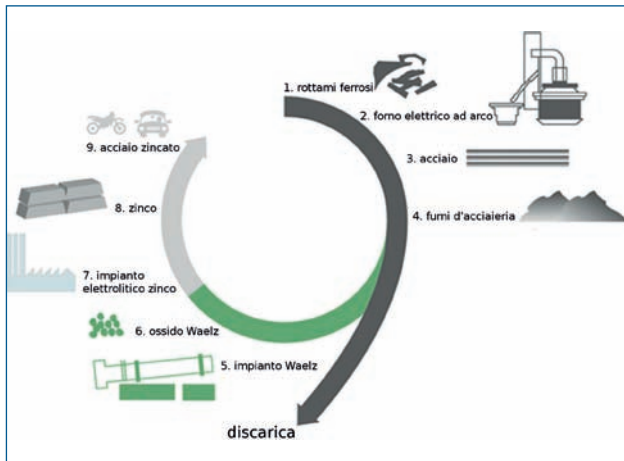


Fig. 2 - Il percorso di riciclo dello zinco.

Fig. 2 - The recycling path of zinc

po negli ultimi decenni, ma che per vari motivi non sono riusciti ad imporsi [3]. E' innegabile il fatto che non esista confronto possibile, dal punto di vista della protezione ambientale, tra le due sole tecnologie realmente disponibili al momento riguardo al trattamento dei fumi di acciaieria:

1. recupero mediante il processo Waelz;
2. smaltimento, previa inertizzazione, in discarica controllata.

In sintesi, i vantaggi dell'attività di recupero rispetto a quella di smaltimento sono i seguenti:

- riduzione delle quantità da depositare in discarica;
 - affidabilità del processo (costanza delle performance, continuità di marcia);
 - limitati consumi energetici complessivi,
- tralasciando la più ovvia e di gran lunga più importante che è quella del riutilizzo in forma di materia prima dello zinco recuperato.

Decisamente paradigmatico risulta essere il processo di riciclo dell'elemento zinco nel caso del trattamento dei fumi di acciaieria. Come evidenziato in Figura 2, è possibile apprezzare come con il suo recupero dalle polveri trattate, si ottenga una materia prima sostitutiva del minerale, che impiegata per la produzione di Zn metallico e nuovamente per la protezione alla corrosione dell'acciaio, chiude il ciclo tornando al punto di partenza.

TECNOLOGIA DEL PROCESSO

La tecnologia Waelz utilizza un forno rotativo assai simile a quelli utilizzati per la fabbricazione del cemento, nel quale vengono caricati carbone ed opportuni additivi, in genere contenenti CaO, necessari per l'ottenimento di una scoria granulare avente alta temperatura di fusione.

Carica zincifera (fumi+carbone+fondente) e gas si muovono in controcorrente: la carica progressivamente si impoverisce in metallo recuperabile mentre i gas forniscono prima l'ossigeno necessario alla combustione del carbone

e poi preriscaldano la carica in ingresso trascinando con sé, fuori dal forno, gli ossidi recuperati. La carica esaurita esce dal forno sotto forma di scoria le cui caratteristiche vengono mantenute ottimali con l'aggiunta in carica di correttivi, quali normalmente calce.

In tutti gli impianti Waelz alimentati con fumi di acciaieria due sono i fattori fondamentali per la continuità della marcia e l'economia dell'esercizio: evitare la formazione di incrostazioni nel forno e limitare l'usura del refrattario. Due differenti conduzioni di processo possono pertanto essere utilizzate per il trattamento delle polveri, le cosiddette marcia acida o marcia basica [10].

La marcia acida, come si intuisce dalla denominazione, è caratterizzata da un basso indice di basicità (0.3-0.5) e veniva in passato adottata prevalentemente in Germania e Francia, anche se attualmente, in questi paesi, gli impianti sono stati convertiti alla marcia basica. Il processo acido è compatibile con i limiti prefissati sull'esaurimento del piombo, che non deve essere contenuto in scoria in frazioni superiori allo 0.4%-0.5% in peso. La marcia acida si distingue inoltre per un elevato tenore di carbone in aggiunta alla carica (300-350 kg/t di carica) che contribuisce ad incrementare la resa della volatilizzazione del piombo. Questa è ulteriormente favorita dalle elevate temperature di esercizio (i gas in uscita dal forno variano tra gli 800 °C e gli 850 °C).

L'eccesso di carbone contribuisce inoltre al controllo delle caratteristiche fisiche della scoria nel regolare scorrimento lungo il forno, ancora più necessario sotto marcia acida perché a causa delle elevate temperature raggiunte si verificano facilmente le condizioni di fusibilità della carica e della scoria. Queste condizioni di esercizio (temperature elevate e aggressività chimica della scoria) sono la causa della notevole usura del refrattario, che richiede quindi un'alta qualità (80% allumina) e i cui rivestimenti non superano i 12 mesi di vita.

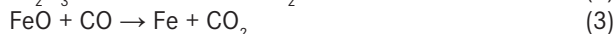
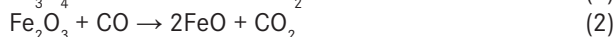
L'elevata frazione di carbonio incombusto nella scoria, dovuta all'eccesso di carbone immesso nel forno, fa sì che sia necessario un successivo trattamento della scoria spenta per recuperarne la frazione residua. Di norma la frazione riciclata è pari al 30%, con un contenuto di C variabile tra 50% e il 70%.

Al contrario, la marcia basica consente l'utilizzo di refrattari dalle caratteristiche medie, con una vita utile tra i 3 e i 5 anni, temperature di esercizio relativamente basse (circa 700 °C i gas in uscita dal forno) e consumi di carbone attorno ai 180 kg per tonnellata di fumi di acciaieria alimentata. Il modulo di basicità viene portato e mantenuto maggiore o uguale a 3 aggiungendo calcare o calce viva; questo consente di ottenere una scoria dalle caratteristiche ideali dal punto di vista del regolare avanzamento della stessa nel forno, grazie alla bassa viscosità e la debole tendenza a formare incrostazioni ad anello. E' da notare che Pontenossa fin dall'avvio dell'attività Waelz, nel lontano 1985, ha sempre utilizzato il processo basico. In particolare si impiega una miscela di pet-coke ed antracite unitamente ad ossido di calcio in pezzatura.

Il forno può essere diviso in 4 zone nel senso dell'avanza-

mento della carica (Figura 3):

- 1° zona: estesa per circa 10-15 metri è dedicata all'essiccamento e preriscaldamento della carica fino a circa 600 °C;
- 2° zona: si estende per circa 15-20 metri ed è dedicata all'inizio della combustione del carbone ed alla riduzione del ferro e del piombo contenuti nella carica da ossidi a metallo (equazione 1-4) [11]. La temperatura in carica rimane praticamente costante essendo la riduzione una reazione endotermica;



- 3° zona: si estende per circa 15-20 metri ed è dedicata al riscaldamento della carica fino ad oltre 1000 °C e successivamente alla riduzione e vaporizzazione dello zinco (reazione endotermica, equazione 5 [11]);



- 4° zona: dedicata alla combustione del carbone residuo e a fornire ulteriore energia termica con bruciatore ad ossi-combustibile oppure a gas, o anche con la riossidazione di parte del ferro precedentemente ridotto (equazioni 6-9 [11]). La carica lascia il forno a 800-1000 °C. Le estensioni delle zone di reazione sono riferite al forno di Ponte Nossa.



Seguendo inversamente il percorso del gas si ha:

- 4° zona: innalzamento della temperatura del gas fino a oltre 1200 °C;
- 3° e 2° zona: l'anidride carbonica prodotta dalla combustione del carbone reagisce col carbone della carica a formare monossido di carbonio che funge da agente riducente nei confronti degli ossidi metallici di Zn, Pb e ferro (equazione 10). Lo zinco vaporizzato si riossida nel gas, restituendo il calore assorbito per la sua riduzione e vaporizzazione (equazione 11) [11]. Avviene con continuità scambio di calore da gas a carica;



- 1° zona: i gas continuano a fornire calore alla carica e lasciano il forno normalmente a circa 700 °C.

L'eliminazione del piombo dalla carica non può avvenire quantitativamente con lo stesso meccanismo con cui lo zinco si estingue, a causa della bassa tensione di vapore del piombo, ma intervengono altri meccanismi. Altri ele-

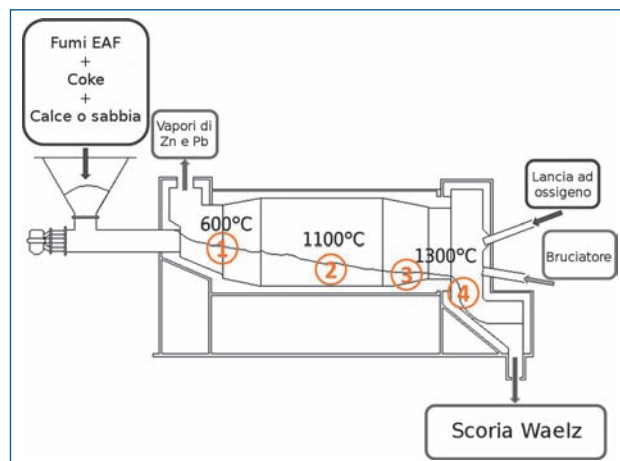


Fig. 3 - Rappresentazione schematica del forno rotativo ed indicazione delle zone di reazione.

Fig. 3 - Schematic representation of the rotary kiln and the indication of the reaction zones.

menti, come cadmio e cloro, vengono eliminati pressoché totalmente. Altri ancora vengono fumigati in percentuali variabili ma sempre piuttosto elevate, come fluoro, sodio e potassio.

Nel processo Waelz di recupero di zinco dalle calamine non vi era la possibilità di recuperare calore dal ferro, poiché normalmente non presente in quantità significativa in tali materiali. L'energia doveva essere pertanto fornita tutta da fonti esterne: dal carbone, che costituiva normalmente più del 30% del materiale caricato, e da olio combustibile o gas con bruciatore posto alla testata del forno che lavorava in continuo lungo tutto l'arco del processo. Il carbone non veniva completamente utilizzato rimanendo in scoria in maniera significativa (> 5%) anche se poteva svolgere un benefico effetto sull'irrigidimento della scoria stessa, impedendone fenomeni di rammollimento che avrebbero generato pesanti incrostazioni metalliche all'interno del forno.

L'utilizzo dei fumi in sostituzione delle calamine non ha inizialmente modificato il modo di operare: anzi il processo divenne più energivoro dovendo ridurre allo stato metallico quantitativi di ferro maggiori, limitando pertanto la potenzialità del forno. Solo alla fine degli anni '90 si è affrontata la tematica dell'ottimizzazione energetica, presso un impianto della B.U.S. in Germania e la Pontenossa S.p.A.. Si è trattato sostanzialmente di recuperare anche dal ferro il calore speso per la sua riduzione così come avviene per lo zinco, seguendo le reazioni 8, 9 e 11 che si sviluppano rispettivamente nella 4°, nella 3° e nella 2° zona del forno. Partendo dai bilanci entalpici e proseguendo con test in condizioni diverse si è potuto stabilire che, per recuperare il calore dalla riossidazione del ferro, il contenuto residuo di carbone in scoria doveva essere limitato; in caso contrario il ferro sarebbe stato nuovamente ridotto. Pertanto, l'aggiunta di carbone fu diminuita, consentendo di recuperare dalla riossidazione del ferro fino al 70% dell'energia spesa per la sua riduzione da ossido a metallo. Oggi, a

parità di carbone bruciato è possibile raddoppiare, rispetto alla situazione degli anni '94-'98, il quantitativo di fumi caricati essendo il valore ottimale del rapporto carbone/fumi compreso fra 15 e 17%. L'introduzione di queste migliorie ha permesso di utilizzare in maniera più efficiente il volume del forno, senza dover variare la portata del gas in quanto la frazione di carbone caricato rimane invariata. Anche se il fabbisogno entalpico si incrementa del 30%, tale incremento è coperto per circa il 10% dal miglioramento della resa di combustione del carbone e per il 20% dalla riossidazione del ferro.

Condizioni operative ottimali

Le condizioni operative ottimali sono procedure attuative che consentono di espandere le zone del forno ove avvengono le reazioni di riduzione. Ciò si verifica, ad esempio, elevando rapidamente la temperatura dei gas con l'ossidazione del ferro nella parte terminale, contrariamente a quanto avviene con un bruciatore che è attivo più in profondità. Al fine di offrire all'ossidazione la maggior superficie possibile, è importante che la carica sia costituita da pellets aventi una granulometria piuttosto ridotta (granuli di 3-5 mm).

Più si riesce ad ampliare la zona calda (zone 2 e 3) e maggiore risulta essere la temperatura, più ampia risulterà l'area di produzione dell'ossido di carbonio, agente riduttivo nei confronti degli ossidi metallici, e maggiore la velocità della reazione $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$. Di conseguenza, il carbonio viene esaurito prima, lasciando spazio all'ossidazione del ferro.

I test effettuati hanno dimostrato che una maggiore alimentazione al forno rende più omogeneo l'andamento termico dello stesso permettendo così di graduare meglio i passaggi fra le 4 zone e consentendo un miglior controllo dei parametri caratterizzanti il processo (temperatura gas, temperatura scorie, volume gas, contenuto di zinco, piombo e carbonio nelle scorie, numero di giri del forno). Le condizioni operative sulla linea gas non mutano sostanzialmente (l'aumento di volume è inferiore al 10%), mentre variano ovviamente le quantità movimentate di fumi, scorie e prodotto.

Percorso di recupero dell'ossido Waelz

Nell'impianto di Pontenossa, i gas in uscita dal forno, ricchi di zinco, piombo e degli altri volatili, passano prima in una camera di decantazione refrattaria ((3) camera polveri, Figura 4) dove le frazioni più pesanti delle polveri vengono raccolte. Questi cosiddetti 'pre-ossidi' vengono riciclati aggiungendoli alla carica durante l'alimentazione del forno. Successivamente i gas passano in una torre evaporativa che li raffredda portandoli a 350 °C ed in una torre refrigerante gas-aria ((4) e (5) in Figura 4). Diluiti con aria atmosferica, i gas sono infine filtrati tramite filtri a manica che lavorano a 200-220 °C, grazie ai quali è possibile estrarre e recuperare gli ossidi prodotti ((6) in Figura 4). Una volta prodotti, gli ossidi Waelz necessitano di alcune

operazioni di preparazione per renderli conformi ai successivi processi di trasformazione. L'operazione di lavaggio degli ossidi Waelz ha lo scopo di allontanare la maggior parte del cloro, sodio e potassio, al fine di ottenere un materiale idoneo alle successive lavorazioni. Va comunque ricordato che in alcuni impianti i fumi di acciaieria vengono lavati prima del loro trattamento nel forno Waelz. Questa procedura se da un lato permette di lavorare con quantitativi di materiale 3-4 volte maggiori, con conseguente incremento dei costi operativi e degli investimenti, dall'altro fornisce ossidi con quantità di alogeni notevolmente minori, con benefici sulle apparecchiature e sulle condizioni di marcia della linea di depurazione dei gas. È tuttavia presente nella maggior parte degli impianti Waelz una sezione di lavaggio degli ossidi prodotti piuttosto che dei fumi di acciaieria.

Gli ossidi, raccolti al filtro, vengono sottoposti a lavaggio con acqua, in ambiente neutro o alcalino a seconda delle condizioni di marcia (gli ossidi prodotti con marcia 'acida' richiedono un ambiente alcalino, ottenuto mediante l'aggiunta di soda) ((7) in Figura 4). Svolgendosi il tutto in un

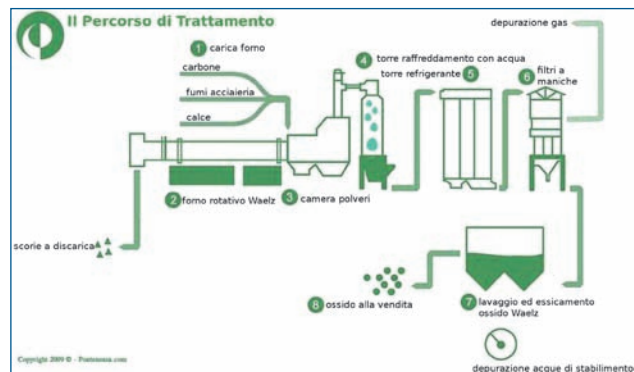


Fig. 4 - Il percorso di trattamento dell'ossido Waelz.

Fig. 4 - The treatment path of Waelz oxide.

tino agitato, la soluzione viene poi filtrata su filtro a pressa a pressioni elevate, allo scopo di allontanare la maggior parte della soluzione di lavaggio, minimizzando l'umidità residua.

La resa di estrazione dei cloruri mediante lavaggio con H_2O dell'ossido Waelz a Pontenossa è molto alta e varia tra il 97 ed il 99%. La resa di estrazione dei fluoruri invece non supera il 60% circa; questa può essere incrementata lavando l'ossido Waelz a caldo (80 °C) e aggiungendo carbonato di sodio. Anche nel caso in cui l'ossido sia destinato al ciclo di estrazione zinco-piombo per via termica, è necessario dotare il ciclo Waelz di un impianto di lavaggio complementare. Se assente, è indispensabile selezionare i fumi di acciaieria trattati in base al tenore di cloro.

La scoria Waelz

Il processo Waelz, come tutti i processi metallurgici, oltre al prodotto finale, materia prima per altre lavorazioni aventi lo scopo di produrre ancora metallo, porta alla formazione di una scoria nella quale si concentrano i cosiddetti "inerti". Infatti in essa si trovano principalmente il ferro (in

diverse forme di ossidazione), oltre che CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ ed altri ossidi metallici alto bollenti. In base alla miscela e alla composizione del materiale caricato nel forno, alle condizioni operative e alle caratteristiche del raffreddamento, si possono ottenere due differenti tipologie di scorie: scorie acide (ricche in silice) e scorie basiche (ricche in calce) [12].

Anche se la maggior parte dello zinco, piombo e cadmio vengono rimossi e recuperati durante il trattamento dei fumi, le scorie Waelz restano classificate come rifiuti pericolosi e tossici a causa di un'eccessiva concentrazione di As, Cr⁺⁶, Cu, Pb, Ba e V [12].

Nella gran parte dei paesi europei la scoria viene conferita in discariche appositamente attrezzate, con l'eccezione della Spagna, dove la principale compagnia operante in tale settore è riuscita ad ottenere l'autorizzazione per il reimpiego come materiale da costruzione.

Relativamente a questo problema i principali gruppi europei si sono posti il problema di evitare la discarica ed arrivare ad ottenere un materiale che possa ancora trovare un utilizzo come materiale da costruzione o materia prima per la produzione di cemento, o nella fabbricazione di calcestruzzi, processi che a causa degli stretti vincoli ecologici esistenti in Europa risultano tutt'altro che semplici da autorizzare [13,14]. Anche Pontenossa conferisce la scoria in una propria discarica autorizzata, adiacente (distanza circa 1 km) al sito produttivo.

IMPROVEMENTS DI PROCESSO

Da un punto di vista generale il processo Waelz per il recupero dello zinco dai fumi di acciaieria può essere considerato un processo "maturo" e quindi suscettibile di ben pochi miglioramenti, ma in realtà questa affermazione, a ben guardare, è abbastanza infondata.

Se infatti si prendono in considerazione le situazioni di seguito elencate, ci si rende conto di quanto ancora ci sia da studiare e sviluppare:

- caratteristiche chimico-fisiche delle scorie (per una destinazione finale che non sia quella della discarica);
- limitazione della formazione di incrostazioni (maggiori rese d'estrazione e continuità di marcia); recupero di energia.

Recupero e valorizzazione della scoria Waelz

Come già accennato nel paragrafo precedente, la destinazione finale delle scorie Waelz è forse il tema più comune e sentito, almeno in Europa. Il conferimento in discarica è stato, e continua ad essere, lo sbocco principale soprattutto per ragioni ecologiche ma anche per ragioni economiche. Questa situazione sarà difficilmente perseguibile a lungo termine, a causa delle difficoltà sempre maggiori per la realizzazione di nuove discariche, che incontrano sempre più l'ostilità da parte delle popolazioni interessate alla loro presenza, come del resto, anche se in misura minore,

da parte delle autorità. Di fatto, il rilascio di nuove autorizzazioni e l'applicazione di limiti sempre più stretti imposti dagli enti autorizzativi rende difficoltosa la realizzazione di nuovi siti adeguatamente attrezzati. Anche l'aspetto economico diviene sempre più stringente, poiché, per non andare incontro a costi di trasporto difficilmente sostenibili, è importante che la localizzazione del nuovo sito sia il più vicino possibile vicina a quella dell'impianto di produzione. Ma d'altra parte non è detto che sia facile disporre di siti adatti adiacenti agli impianti Waelz.

Le ragioni "ecologiche" concernono invece la capacità di rilascio nel tempo di metalli pesanti, soprattutto il piombo, nell'ambiente. In effetti, soprattutto per l'affermarsi del processo basico, le concentrazioni residue di piombo nella scoria rimangono in media più elevate rispetto a quelle raggiungibili con la marcia acida e, secondariamente, la scoria a comportamento basico rilascia più facilmente in soluzione il piombo, che notoriamente è un elemento anfotero. Poiché i vantaggi del processo basico rispetto a quello acido sono assolutamente non paragonabili nelle condizioni attuali non è assolutamente ipotizzabile un cambiamento di indirizzo.

Rimane comunque la necessità di centrare l'obiettivo di poter, in via economicamente compatibile, ottenere in maniera controllata e stabile un materiale che possa essere recuperato sia come materia prima per la produzione di cemento che di calcestruzzi, oppure anche direttamente come materiale da costruzione (sottofondi stradali e ferroviari, ad esempio), abbandonando progressivamente la strada dello smaltimento. Questa possibilità di riutilizzo limiterebbe oltretutto l'attività di estrazione di materiali naturali dalle cave, tema anche questo di sempre maggiore attualità. Per questo motivo la gran parte dei detentori di questi impianti è alla ricerca di tecnologie, economicamente compatibili, che consentano in futuro di arrivare all'ottenimento di un materiale che in maniera certa e costante possa essere utilizzato (recuperato) piuttosto che smaltito. A tal proposito sono stati proposti alcuni efficaci accorgimenti per il trattamento e la stabilizzazione delle scorie da forno elettrico ad arco [15,16,17] che potrebbero essere altrettanto efficacemente impiegati per l'inertizzazione, il recupero e la valorizzazione delle scorie Waelz.

Tutto ciò potrebbe forse essere ottenuto anche senza la necessità di ulteriori trattamenti della scoria, cercando di ottimizzare le performances di estrazione del piombo, senza però ritornare al processo acido, che come già detto comporterebbe altri problemi più gravosi.

Aumento della resa del processo

Sicuramente un aumento della resa nell'estrazione dei metalli potrebbe giovare non solo alla qualità della scoria ma avrebbe anche notevoli vantaggi di tipo:

- economico, perché comporterebbe una maggiore produzione di ossido Waelz a parità di materiale trattato;
- produttivo (quindi ancora economico) perché si potrebbe ottenere una maggiore continuità di marcia e di conseguenza una maggiore produzione, diminuendo la formazione di incrostazioni nel forno.

Tali obiettivi potrebbero essere soddisfatti investendo su impianti di stoccaggio, alimentazione e dosaggio, pellettizzazione sempre più sofisticati. E' evidente come risultati migliori possano essere ottenuti disponendo di un congruo numero di silos di stoccaggio della materia prima, costituendo con ciò la possibilità di preparare miscele di polveri bilanciate e stabili nella loro composizione chimica. Operando successivamente con macchinari di pellettizzazione che consentano la produzione di pellets di adatta e costante pezzatura, si potrebbe premiscelare nei corretti rapporti non solo i fumi e la calce, ma anche una buona parte del carbone alimentato. Il risultato sarebbe quello di una reazione maggiormente controllata che dovrebbe comportare i vantaggi già elencati e probabilmente anche l'ottenimento di scorie con valori di Pb residuo tali da evitare ulteriori trattamenti per renderle già direttamente utilizzabili in attività di recupero.

Recupero dell'energia

Il processo Waelz è per sua natura più variabile ed incostante rispetto a quelli nei quali, da decenni, il recupero di energia è prassi più che consolidata: uno per tutti l'arrostimento delle blende nei forni a letto fluido impiegati negli impianti elettrolitici per la produzione di zinco metallico.

Il punto del forno Waelz dove è presente il maggior contenuto entalpico, dove dovrebbe avvenire tale recupero, è nella sezione di uscita dei gas dal forno, nella cosiddetta camera polveri o camera di decantazione od ancora denominata camera di espansione ((4) in Figura 4). Il problema principale è costituito dal fatto che, mentre nel processo citato in precedenza, i margini di oscillazione durante la marcia rispetto al contenuto entalpico del gas sono limitati, ciò non si verifica in un impianto Waelz. Infatti le variazioni di portata e di temperatura del gas sono significative, senza considerare che si verificano delle fermate d'impianto con frequenza molto maggiore che non nei forni a letto fluido degli impianti elettrolitici.

Con l'adozione di un impianto di stoccaggio, miscelazione e pellettizzazione dell'alimentato al forno molto più efficiente degli attuali, potrebbe essere possibile ammortizzare almeno in parte queste variazioni in maniera tale da poter procedere all'installazione di una caldaia a recupero od altri sistemi simili. Una tecnologia piuttosto interessante per il recupero del calore sensibile dai fumi di scarico del forno rotativo potrebbe essere l'impiego di sistemi ORC (*Organic Rankine Cycle*) o di motori Stirling, capaci di sfruttare con buona efficienza salti entalpici a bassa temperatura.

Nel caso di realizzazione di nuovi impianti o di ristrutturazione di esistenti si potrebbe procedere step by step, cioè verificare la possibilità del recupero di energia dopo aver osservato i risultati ottenuti con le modifiche realizzate sui sistemi di preparazione della carica.

Aspetti ambientali dell'attività Waelz a Ponte Nossa

L'impianto di Ponte Nossa può vantare, rispetto alla maggior parte degli altri forni Waelz esistenti in Europa, un "corredo" di impianti e processi a salvaguardia dell'am-

biente particolarmente significativo, almeno come contemporanea presenza in un unico sito.

Dal 1999 sono attivi un impianto termico-rigenerativo per la distruzione degli organici incombusti (post-combustore) e un impianto di precipitazione-cristallizzazione dei cloruri presenti nelle acque di lavaggio dell'Ossido Waelz.

Dal punto di vista delle emissioni in atmosfera, caratteristica fondamentale del processo Waelz condotto con la marcia basica è quella di produrre limitatissime quantità di composti organici clorurati.

Combustore termico - rigenerativo

Il sito di Ponte Nossa è stato il primo al mondo a dotarsi di un impianto termico di distruzione dei composti organici volatili. Il gas di processo, prima dell'emissione finale in atmosfera, attraversa l'impianto CTR, dove la sua temperatura viene innalzata a 900 °C in eccesso di ossigeno, in modo da garantire la completa combustione dei composti organici eventualmente presenti; l'impianto prevede alternativamente fasi di accumulo di calore e successive

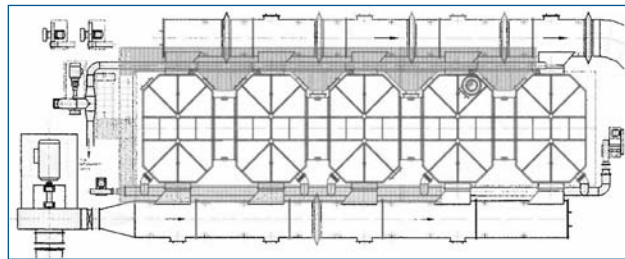


Fig. 5 - Disegno tecnico del combustore termico-rigenerativo.

Fig. 5 - Technical drawing of the heat-regenerative combustor.

fasi di cessione del calore (Figura 5) ed è costituito da più colonne di accumulo termico, utilizzando masse ceramiche: quattro sezioni sono attive, (due in fase di riscaldamento mediante il gas già trattato e due in fase di raffreddamento mediante il gas da trattare), la quinta (a rotazione) è in fase di purga. La fase di purga è indispensabile per garantire una elevata efficienza di depurazione anche durante i transitori.

Il gas in arrivo si preriscalda nella colonna già attraversata dai gas caldi nel ciclo precedente, ed entra in una camera di combustione dove l'ossido di carbonio e le sostanze organiche, eventualmente presenti nei gas, bruciano completamente. In uscita dalla camera di combustione i gas caldi preriscaldano la colonna precedentemente attraversata dai gas freddi entranti. L'inversione periodica del flusso permette di cedere al gas in arrivo il calore recuperato dal gas caldo uscente durante il ciclo inverso precedente; qualora la temperatura del gas uscente dalle colonne di riscaldamento fosse inferiore alla temperatura prefissata di combustione, che normalmente viene mantenuta dall'ossido di carbonio presente nei fumi, si provvede ad integrare il calore mediante un bruciatore a metano. Per evitare temperature troppo alte dovute ad una concentrazione elevata

di ossido di carbonio, vi è la possibilità di aspirare fino ad un massimo di 16,000 Nm³/h a 20 °C di aria falsa che ha la funzione, per eventuali brevi periodi, di riportare il sistema entro limiti termici accettabili.

L'impianto nel suo complesso funziona in automatico, la temperatura di combustione viene misurata in continuo e registrata, come avviene anche per il contenuto al camino di composti organici volatili (T.O.C.). Da ottobre 2007 è stato implementato il sistema di monitoraggio già presente sul camino, con la misura e la registrazione delle polveri totali e della portata del flusso gassoso in uscita dal post-combustore.

Impianto di precipitazione - cristallizzazione dei cloruri

E' in funzione da alcuni anni nel sito di Ponte Nossola anche un impianto di cristallizzazione dei cloruri di sodio e potassio che ha lo scopo di ridurre le quantità di cloruri scaricate nel corpo recettore (torrente adiacente allo stabilimento). Viene così ridotto significativamente il flusso di massa annuale di cloruri, presenti nelle acque reflue depurate, immessi nel torrente, attraverso la produzione del sale corrispondente.

L'impianto consta di un evaporatore/cristallizzatore a doppio effetto, all'interno del quale avviene l'evaporazione dell'acqua e quindi la precipitazione, sotto forma di cristalli, dei sali contenuti nella soluzione (Figura 6). L'evaporatore/cristallizzatore opera sotto vuoto ed è prevista la termocompressione di una parte dell'evaporato. La fonte di energia principale, necessaria all'evaporazione, è costituita da vapore saturo prodotto da una caldaia ad olio diatermico, alimentata a gas metano, non presidiata ai sensi della normativa di legge in vigore.

La composizione della soluzione rispetto alla quale è stato progettato l'impianto è riportata in Tabella 3.

Soluzione di progetto dell'impianto di precipitazione - cristallizzazione			
Na	K	Cl	pH
42 g/l	40 g/l	100 g/l	10.75

Tabella 3. soluzione di progetto dell'impianto di precipitazione-cristallizzazione installato a Ponte Nossola.

Table 3. Design solution of the precipitation-crystallization plant installed in Ponte Nossola.

CONCLUSIONI

Il processo Waelz è in definitiva la miglior tecnologia in termini di qualità, produttività ed efficienza per il trattamento delle polveri di acciaieria elettrica.

La tecnologia, anche se matura e ormai sul campo da diversi anni, presenta ancora ampi margini di miglioramento, soprattutto per quel che concerne l'efficienza energetica e la continuità di processo.

Il miglioramento della qualità della scoria prodotta, la sua

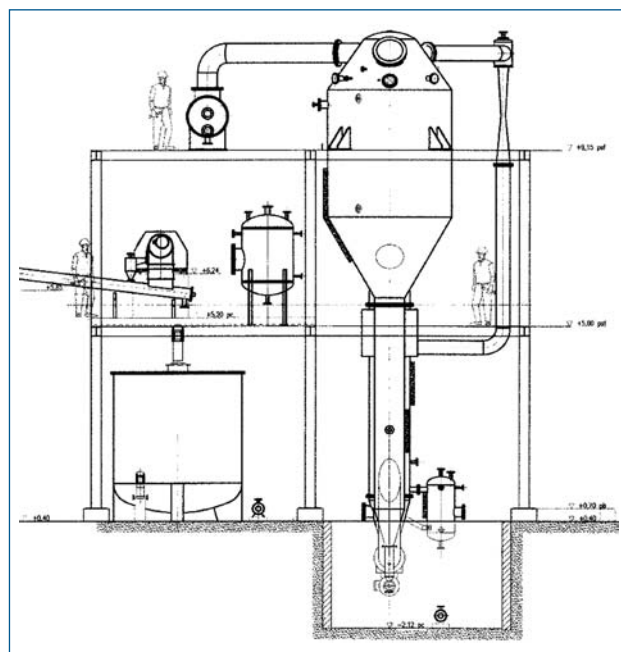


Fig. 6 - Impianto di precipitazione - cristallizzazione dei cloruri.

Fig. 6 - chlorides precipitation - crystallization plant.

valorizzazione come aggregato artificiale e la diminuzione della sua dismissione in discarica, consentirebbe al processo Waelz di configurarsi come una delle migliori tecnologie di riciclo con il più alto beneficio sulla riduzione dell'impatto ambientale.

L'installazione di impianti di trattamento secondari per la depurazione dei fumi e delle acque di lavaggio contribuiscono a ridurre l'impatto ambientale dell'intero processo sotto tutti i punti di vista.

BIBLIOGRAFIA

- 1] Catalog of Hazardous and Solid Waste Publications, U.S. Environmental Protection Agency, Washington (DC), 17th Edition, 2004.
- 2] European Waste Catalogue and Hazardous Waste List, Environmental Protection Agency, Ireland, 2002.
- 3] N. Corna. Alternatives for steelmaking dust disposal and recovery. Proceeding of International EAF Workshop, organizzato da Associazione Italiana Metallurgia (AIM), Milano, 7-8 Marzo 2012
- 4] L. Pugazhenthly. Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use In Design, Second Edition, CRC Press, US, 1991.
- 5] O. C. Ralston. Electrolytic Deposition and Hydrometallurgy of Zinc, McGraw-Hill Book Company, US, 1921.
- 6] V. Villavecchia, G. Eigenmann. Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, Volume 7, Hoepli Editore, Milano (Italy), 1997.
- 7] C. Raggio. La tecnologia del recupero polveri degli im-

- pianti metallurgici: una panoramica sui processi. La Metallurgia Italiana 11-12 (2004) 1-7.
- 8] U.S. Department of Energy, Steel Industry Technology Roadmap, AISI's Strategic Planning for Research and Development, December 2001.
 - 9] European Commission, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metal Industries, Draft 3 (February 2013).
 - 10] P. P. Milella. Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico in Italia, Capitolo 5, la tecnica e gli impianti Waelz, APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici), Rapporti 38/2003, I.G.E.R. Srl, Roma (Italy), 2004.
 - 11] J.E. Clay, G.P. Schoonraad. Treatment of zinc silicates by the Waelz process. Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy (1976) 11-14.
 - 12] R. Barna, H-R. Bae, J. Méhu, H. van der Sloot, P. Moszkowicz, C. Denoyers. Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag. Waste Management 20 (2000) 115-124.
 - 13] S. Sorlini, C. Collivignarelli, G. Plizzari, M. Delle Foglie. Reuse of Waelz Slag as Recycled Aggregate for Structural Concrete. Proceedings of the "International RILEM Conference on the use of recycled materials in buildings and structures", RILEM publications, Barcelona, 9-11 November 2004, 1086-1094.
 - 14] N. Quijorna, A. Coza, A. Andresa, C. Cheesemanb. Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. Resources, Conservation and Recycling 65 (2012) 1-10.
 - 15] D. Mombelli, C. Mapelli, S. Barella, A. Gruttadauria, G. Le Saout, E. Garcia-Diaz. Efficiency of quartz addition on EAF slag stability, Proceeding of "7th European Slag Conference (EUROSLAG)", IJmuden (Netherlands), 9-11 October 2013, 53-67.
 - 16] D. Mombelli, C. Mapelli, A. Gruttadauria, C. Baldizzone, F. Magni, P.L. Levrangi, P. Simone. Analysis of Electric Arc Furnace Slag, Steel Research International 83-11 (2012) 1012-1019.
 - 17] S. Barella, A. Gruttadauria, F. Magni, C. Mapelli, D. Mombelli. Survey about Safe and Reliable Use of EAF Slag, ISIJ International. 52-12 (2012) 2295-2302.

Metals recovery from furnaces dust: Waelz process

Keywords: Waelz process - Waelz oxide - Steel dusts - Environmental impact

Electric arc furnace dust (or powders) are considered hazardous waste due to their high heavy metals content (zinc, lead, etc.). The Waelz process is one of the most efficient technologies, in terms of capacity and quality, able to recover nearly 90% of zinc content from such powders. The Waelz process is applied on industrial scale in the metallurgy of zinc and it is designed to the enrichment of materials with low metal content to produce a concentrated zinc oxide (Waelz oxide). The process consists in a series of chemical and physical operations (drying, reduction, vaporization, oxidation, etc...) carried out in a rotary kiln whose dimensions vary with the required capacity. The charge consists in fuel and reducing agent, provided by the coal (anthracite or pulverized coke) and correctors, such as lime or silica. The raw materials mainly used are the electric arc furnace powders, hazardous waste normally destined for disposal in special landfills, that are produced during the melting processes inside the electric arc furnace, picked up by the fourth hole, slaughtered and stored in appropriated filtration plants. The charge, in forms of pellets, that moves along the rotary kiln, is passed through by the reducing agent (CO) in countercurrent. The high temperatures reached in the furnace allow the reduction and the vaporization of zinc and other volatile metals (lead and cadmium), that are aspired to an exhaust chimney and subsequently oxidized and condensed to recover the final Waelz oxide. Before transforming Waelz oxide in metallic zinc through pyro-metallurgical or hydrometallurgical way, the oxide is washed to remove the residual chlorides fraction. Several auxiliary systems, such as the post-regenerative combustor for the elimination of unburned organic compounds or chlorides crystallization plant for the cleaning of Waelz oxide washing water, complete the system by significantly reducing the environmental impact of the entire process. The Waelz process enables the recycling of steel mill dusts leading to the production of a secondary raw material widely used in the zinc industry. The European steel industry produces more than 1,000,000 tons/year of steel powders and their recycling could lead to the generation of nearly 250,000 tons/year of zinc.